

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
25 juillet 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/056848 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/06,  
7/043

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/00144

(22) Date de dépôt international :  
15 janvier 2002 (15.01.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/00623 17 janvier 2001 (17.01.2001) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BLIN,  
Xavier [FR/FR]; 161, rue de Rennes, F-75006 Paris (FR).  
FERRARI, Véronique [FR/FR]; 12, rue Saint-Georges,  
F-94700 Maisons-Alfort (FR). AUGUSTE, Frédéric  
[FR/FR]; 18, rue du Père Mazurié, F-94550 Chevilly-Larue  
(FR).

(74) Mandataire : KROMER, Christophe; L'Oréal - D.P.I.,  
6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ,  
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: NAIL VARNISH COMPRISING A POLYMER

(54) Titre : VERNIS A ONGLES COMPRENANT UN POLYMERE

(57) Abstract: The invention relates to a nail varnish composition comprising at least one organic liquid phase containing at least one volatile organic solvent. Said organic liquid phase is structured by at least one polymer having an average molecular mass that is less than or equal to 100,000, comprising a) a polymer backbone, having hydrocarbon repeat units provided with at least one heteroatom, and possibly b) pendant and/or terminal fatty chains, which may be functionalised, having between 6 and 120 carbon atoms and being chained to said repeat units. The inventive composition can take the form of a nail varnish stick.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une composition de vernis à ongles contenant au moins une phase organique liquide comprenant au moins un solvant organique volatil, la phase organique liquide étant structurée par au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieur ou égal à 100000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs. Cette composition se présente notamment sous forme d'un stick de vernis à ongles.

WO 02/056848 A1

## Vernis à ongles comprenant un polymère

La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des ongles des êtres humains, contenant une phase organique liquide renfermant un solvant organique volatil, structurée par un polymère particulier. Cette composition se présente notamment sous forme d'un stick de vernis à ongles.

La composition de maquillage peut également être appliquée sur les accessoires  
10 de maquillage (support) comme les faux ongles.

Dans les vernis à ongles à milieu solvant organique, il est courant d'épaissir la phase organique par des agents épaississants.

Par "phase organique liquide", au sens de l'invention, on entend une phase organique liquide à température ambiante (25°C), composée d'un ou plusieurs composés organiques liquides à température ambiante, appelés aussi solvants organiques ou huiles, généralement compatibles entre eux. Les compositions épaissies permettent de faciliter la prise du produit hors de son conditionnement  
20 sans perte significative, de répartir le vernis sur la surface de l'ongle ou bien encore de pouvoir utiliser le vernis dans des quantités suffisantes pour obtenir l'effet cosmétique recherché. De plus, l'agent épaississant permet d'empêcher la sédimentation des pigments souvent présents dans les vernis à ongles, lors du stockage.

Pour épaissir les compositions, il est connu d'utiliser des argiles telles que les montmorillonites organomodifiées telles que décrites dans la demande GB-A-2021411. Or les argiles opacifient la composition et ne permet pas la préparation de composition translucide. De plus, les argiles sont souvent formulées avec un  
30 agent favorisant leur gonflement comme l'acide citrique ou l'acide orthophosphorique qui peuvent provoquer une instabilité de la composition.

Par ailleurs, les vernis à ongles connus à ce jour se présentent généralement sous forme de composition fluide qui s'appliquent à l'aide d'un pinceau ou encore d'un stylo (voir notamment US-A-4712571).

Il subsiste donc le besoin d'une composition ne présentant pas les inconvénients ci-dessus. Par ailleurs, il est souhaitable de pouvoir disposer d'une nouvelle forme galénique de vernis à ongles différente des vernis à ongles connus à ce jour.

10 L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement des ongles permettant de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers associés à un ou plusieurs solvants organiques volatils permet l'obtention de vernis à ongles structurés, notamment de gel et plus particulièrement d'un stick, dont l'application sur les ongles conduit à un film ayant de bonnes propriétés cosmétiques.

20 L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des ongles mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement des ongles

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition de vernis à ongles structurée contenant au moins une phase organique liquide comprenant au moins un solvant organique volatil, la phase organique liquide étant structurée par au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

30

L'invention a également pour objet une composition de vernis à ongles en stick comprenant une phase organique contenant un solvant organique volatil et un

premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des ongles, comprenant l'application sur les ongles de la composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

10

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une phase liquide organique contenant au moins un solvant organique volatil et d'une quantité suffisante d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) éventuellement des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition de vernis à ongles, pour obtenir un stick.

20 La composition de vernis ongles de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de gel, de crème, de liquide épaissi. Elle peut être une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile, un gel anhydre rigide ou souple. En particulier, elle se présente sous forme coulée en stick ou en coupelle et plus spécialement sous forme d'un gel rigide anhydre notamment de stick anhydre. Plus spécialement, elle se présente sous forme d'un gel rigide pouvant être translucide ou transparent, la phase organique liquide formant la phase continue.

La gélification de la phase solvant est modulable selon la nature du polymère à hétéroatome utilisé, et peut être telle que l'on obtienne une structure rigide sous  
30 forme d'un bâton ou d'un stick.

Le polymère structurant de la composition de l'invention est un solide non déformable à température ambiante (25°C).

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes amides, hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substituées au moins partiellement par des atomes de fluor.

10

Selon l'invention, ces chaînes peuvent être liées directement au squelette polymérique ou via une fonction ester ou un groupement perfluoré.

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, et de préférence au moins 3 motifs de répétition, qui sont identiques.

20

Par "motifs de répétition hydrocarbonés", on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs hétéroatomes avantageusement non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique. Ces hétéroatomes sont choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atomes d'oxygène. De préférence, les motifs comportent au moins un atome d'azote en particulier non pendent. Ces motifs comportent, en outre, avantageusement, un groupe carbonyle.

30

Les motifs à hétéroatome sont en particulier des motifs amide formant un squelette du type polyamide, des motifs carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces

motifs sont des motifs amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique. Selon un mode de réalisation, le premier polymère comprend un squelette polyamide.

Le premier polymère peut comprendre entre les motifs hydrocarbonés des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

En outre, le premier polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement un nombre total de chaînes grasses qui représente de 40 à 98  
10 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des motifs à hétéroatome est fonction de la nature de la phase organique et est en particulier similaire à la nature polaire de la phase organique. Ainsi, plus les motifs à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le premier polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les motifs à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le premier polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

20 Le premier polymère est avantageusement un polyamide. Aussi, l'invention a également pour objet une composition de vernis à ongles structurée contenant au moins une phase organique liquide comprenant au moins un solvant organique volatil, la phase organique liquide étant structurée par au moins un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide.

30 L'invention a également pour objet une composition de vernis à ongles en stick comprenant un solvant organique volatil et un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant

a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amides.

De préférence, les chaînes grasses pendantes sont liées à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide du premier polymère.

En particulier, les chaînes grasses de ce polyamide représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses, et mieux de 50 à 95 %.

10

Avantageusement, le premier polymère, et en particulier le polyamide, de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000 (notamment allant de 1000 à 100 000), en particulier inférieure à 50 000 (notamment allant de 1000 à 50 000), et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000, de préférence de 2000 à 20 000, et mieux de 2000 à 10 000.

20

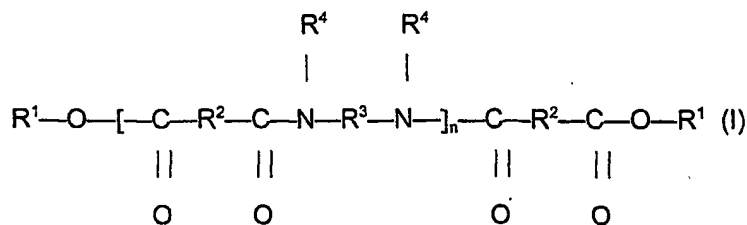
Le premier polymère, et en particulier le polyamide, est avantageusement non soluble dans l'eau, notamment à 25 °C. En particulier, il ne comporte pas de groupe ionique.

30

Comme premiers polymères préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 6 à 120 atomes de carbone et mieux de 8 à 120 et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, chaque chaîne grasse terminale étant liée au squelette polyamide par au moins un groupe de liaison en particulier ester. De préférence, ces polymères comportent une chaîne grasse à chaque extrémité du squelette polymérique et en particulier du squelette polyamide. Comme autre groupe de liaison on peut citer les groupes éther, amine, urée, uréthane, thioéther, thioester, thiourée, thiouréthane.

Ces premiers polymères sont de préférence des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique ayant au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une amine choisie parmi les diamines ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone) et les triamines ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère issu d'acide gras à insaturation éthylénique ayant au moins 16 atomes de carbone, de préférence de 16 à 24 atomes de carbone, comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine. La triamine est par exemple l'éthylène triamine. Pour les polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe



hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$ ;  $R^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou à un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

10

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

20

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus,  $n$  représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5, et mieux supérieur à 2, notamment allant de 3 à 5. De préférence,  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et de préférence en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ . Avantageusement,  $R^2$  peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en  $C_{10}$  à  $C_{42}$ . De préférence, 50 % au moins et mieux au moins 75 % des  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres  $R^2$  sont des groupes hydrogénés en  $C_4$  à  $C_{19}$  et même en  $C_4$  à  $C_{12}$ . De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{36}$  ou un groupe polyoxyalkyléné et  $R^4$  représente un atome d'hydrogène. De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{12}$ .

30

Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés, saturés ou non.

En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse correspondant à un composé de formule (I) où n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de premiers polymères selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear® 80 et Uniclear® 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits  
10 commerciaux sont un mélange de copolymères d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

Comme premier polymère utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique aliphatique et d'une diamine (incluant les composés ayant plus de 2 groupes carbonyle et 2 groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires  
20 adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid® 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid® S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Arizona Chemical  
30 sous les références Uni-Rez® (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société

Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

Il est aussi possible d'utiliser des résines de polyamides issues de légumes comme celles décrites dans les brevets US-A-5783657 et US-A-5998570 dont le contenu est incorporé à titre de référence dans la présente demande.

Le premier polymère présent dans la composition selon l'invention a avantageusement une température de ramollissement supérieure à 65°C et  
10 pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement allant de 70 à 130°C et mieux de 80 à 105°C. Le premier polymère est en particulier un polymère non cireux.

De préférence, le premier polymère selon l'invention répond à la formule (I) mentionnée précédemment. Ce premier polymère présente, du fait de leur(s) chaîne(s) grasse(s), une bonne solubilité dans les huiles et donc conduit à des compositions macroscopiquement homogènes même avec un taux élevé (au moins 25%) de polymère, contrairement à des polymères exempts de chaîne grasse.

20

Le premier polymère peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux allant de 1 % à 20 % en poids.

La phase organique liquide de la composition selon l'invention contient, en outre, au moins un solvant organique volatil, à savoir un ou plusieurs solvants volatils.

Par "solvant organique volatil", on entend au sens de l'invention tout milieu non  
30 aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou des ongles en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants volatils de l'invention sont des solvants organiques et notamment des

huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg ( 0,013 Pa à 40.000 Pa) et de préférence supérieur à 0,1 mm de Hg (10 Pa) et mieux supérieur à 0,3 mm de Hg (30 Pa).

10 Selon l'invention, ces solvants volatils facilitent, notamment, l'application de la composition sur les ongles. Ces solvants peuvent être des solvants hydrocarbonés, des solvants siliconés comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée ou un mélange de ces solvants. De préférence, ces solvants ne sont pas des alcools à au moins 7 atomes de carbone.

Avantageusement, la phase organique liquide de la composition contient au moins un solvant organique volatil ou un mélange de solvants organiques volatils (dans le sens du mélange final) présentant des paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions suivantes :

$$15 \leq dD \leq 19$$

$$dP \leq 10$$

$$dH \leq 10$$

20

Aussi, l'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant une phase organique, un premier polymère, un deuxième polymère filmogène additionnel, la phase organique contenant au moins un solvant organique volatil ou un mélange de solvants organiques volatils présentant des paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions définie précédemment.

30 L'invention a également pour objet une composition de vernis à ongles comprenant une phase organique, un premier polymère, un deuxième polymère filmogène additionnel, la phase organique contenant au moins un solvant organique volatils ou un mélange des solvants organiques volatils présentant des

paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions définies précédemment.

La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de C. M. HANSEN : « The three dimensionnal solubility parameters » J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

- dD caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires.
  - 10 - dP caractérise les forces d'interaction de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents.
  - dH caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaison hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc...).
- Les paramètres dD, dP, dH sont exprimés en  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

De préférence, on utilise un solvant organique tel que  $dP \leq 5$  ;  $dH \leq 9$ .

Avantageusement, dD, dP et dH vérifient la relation

20

$$\sqrt{4(17 - dD)^2 + dP^2 + dH^2} < L$$

L étant égal à  $10 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , et mieux  $9 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

Comme solvant organique volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 4 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges et notamment les alcanes linéaires en  $C_6$ - $C_{10}$  comme le n- hexane, le n-heptane, le n-octane, les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en  $C_8$ - $C_{16}$ , l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de

30 Permetyls, les esters ayant de 4 à 8 atomes de carbone comme l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-propyle, l'acétate d'isobutyle, l'acétate de n-butyle, les esters

ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme le néopentanoate d'iso-hexyle et leurs mélanges. De préférence, le solvant organique volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 4 à 10 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme autre solvant organique volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 centistokes ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile  
10 utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

On peut aussi utiliser des solvants volatils fluorés.

De préférence, on utilise un solvant organique volatil choisi parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-propyle, l'acétate d'isobutyle, l'acétate de n-butyle,  
20 l'heptane, et leurs mélanges.

Le solvant organique volatil peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 20 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 30 % à 90 % en poids, et mieux de 40 % à 85 % en poids.

La phase organique de la composition selon l'invention peut comprendre, en outre, une huile non volatile qui peut être une huile polaire ou une huile non polaire. L'huile non volatile peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 10  
30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

En particulier, les huiles polaires peuvent être choisies parmi :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de  $C_4$  à  $C_{24}$ , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;
- 10 - les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule  $R_5COOR_6$  dans laquelle  $R_5$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_6$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_5 + R_6$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des
- 20 octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ;
- leurs mélanges.

Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS), linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements

30 alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl

triméthylsiloxyle, diphénylsiloxanes, des diphényl diméthicones, les diphényl méthylidiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale comme les huiles de paraffine et ses dérivés, la vaseline, la lanoline liquide, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane ; et leurs mélanges.

De préférence, les huiles sont des huiles apolaires et plus spécialement une huile ou un mélange d'huiles du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les hydrocarbures notamment les alcanes comme  
10 l'huile de parléam, les isoparaffines comme l'isododécane et le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, ces huiles sont associées à une ou plusieurs huiles de silicones phénylées.

De préférence, on utilise une huile non volatile telle que le mélange de solvant organique volatile et d'huile non volatile présente des paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions définies précédemment.

Selon un mode particulier de l'invention, pour une phase organique liquide  
20 structurée par un polymère comportant un squelette en partie siliconée, cette phase organique contient de préférence plus de 40% du poids total de la phase organique liquide et mieux de 50 à 100 %, de solvant organique volatil siliconé ou d'huiles non volatiles siliconées, par rapport au poids total de la phase organique liquide.

Selon un autre mode particulier de l'invention, pour une phase organique liquide structurée par un polymère apolaire du type hydrocarboné, cette phase organique contient avantageusement plus de 40 % en poids et mieux de 50 à 100 %, e  
30 solvant organique volatil hydrocarboné ou d'huile non volatile apolaire hydrocarbonées, par rapport au poids total de la phase organique liquide.



La phase organique liquide totale représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 75 %.

Selon l'invention, la composition peut être un stick ayant une dureté allant de 30 à 300 g, et mieux de 30 à 250 g, notamment de 30 à 150 g, de préférence de 30 à 120 g et par exemple de 30 à 50 g. La dureté de la composition selon l'invention peut être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 12,7 mm de diamètre et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100 mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en gramme) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions.

La dureté de la composition peut aussi être mesurée par la méthode de pénétration d'une sonde dans ladite composition et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple TA-XT2i ; de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en ébonite de 25 mm de haut et 8 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons de la dite composition. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon de composition à une pré-vitesse de 2mm/s puis à une vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2mm/s, le déplacement total étant de 1mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum. L'erreur de mesure est de +/- 50 g. Selon cette méthode, la dureté du stick de composition peut aller de 20 à 2 000 g en particulier de 20 à 1 500 g et mieux de 20 à 900 g, par exemple de 50 à 600 g ou encore mieux de 150 à 450 g.

La dureté de la composition selon l'invention est telle que la composition est avantageusement autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur les ongles. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.

La dureté de la composition selon l'invention est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur les ongles. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.

Avantageusement, la composition de l'invention contient, en outre, au moins un polymère filmogène auxiliaire, différent dudit premier polymère tel que décrit précédemment.

- 10 Le polymère filmogène peut être choisi parmi les polymères cellulosiques tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, ou bien encore les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyvinylbutyrals, les résines alkydes, les résines issues des produits de condensation d'aldéhyde tels que les résines arylsulfonamide formaldéhyde comme la résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les résines aryl-sulfonamide époxy.

- Comme polymère filmogène, on peut notamment utiliser la nitrocellulose RS 1/8 sec ; RS ¼ sec. ; ½ sec. ; RS 5 sec. ; RS 15 sec. ; RS 35 sec. ; RS 75 sec.; RS 20 150 sec ; AS ¼ sec. ; AS ½ sec. ; SS ¼ sec. ; SS ½ sec. ; SS 5 sec., notamment commercialisée par la société HERCULES ; les résine toluène sulfonamide formaldéhyde "Ketjentflex MS80" de la société AKZO ou "Santolite MHP", "Santolite MS 80" de la société FACONNIER ou "RESIMPOL 80" de la société PAN AMERICANA, la résine alkyde "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la société DAINIPPON, la résine acrylique "ACRYLOID B66" de la société ROHM & HAAS, la résine polyuréthane "TRIXENE PR 4127" de la société BAXENDEN.

- Le polymère filmogène auxiliaire peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids 30 total de la composition, de préférence allant de 2 % à 40 % en poids, et mieux de 5 % à 25 % en poids.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi les matières colorantes, les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les charges, les cires, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, les agents d'étalement, les filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10%.

- 10 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau ou les phanères d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.

20

La matière colorante selon l'invention peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les pigments et les nacrés habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 10 % du poids total de la composition, de préférence de 0,1 à 8 %, si elle est présente.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils peuvent représenter de 0,1 à 10

- 30 % du poids de la compositions et mieux de 0,1 à 6 %.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 50 % et mieux de 2 à 30 % du poids total de la composition, s'ils sont présents.

10

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0,1 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 %, s'ils sont présents.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

20

L'invention est illustrée plus en détail dans l'exemple suivant. Les pourcentages sont donnés en poids.

### Exemple 1 :

On a préparé un vernis à ongles ayant la composition suivante :

- 30 - Résine de polyamide avec groupes ester terminaux vendu  
sous la dénomination "UNICLEAR® 100" par la société  
Arizona Chemical

20 g

20

- Nitrocellulose		8 g
- Pigments		1 g
- Acétate de butyle	qsp	100 g

Le vernis à ongles se présente sous la forme d'une composition solide structurée tel qu'un stick.

## REVENDECATIONS

1. Composition de vernis à ongles structurée contenant au moins une phase organique liquide comprenant au moins un solvant organique volatil, la phase organique liquide étant structurée par au moins un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

2. Composition de vernis à ongles en stick comprenant une phase organique liquide contenant un solvant organique volatil et un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés.

3. Composition cosmétique comprenant une phase organique, un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, un deuxième polymère filmogène additionnel, la phase organique contenant au moins un solvant organique volatil ou un mélange de solvants organiques volatils présentant des paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions suivantes :

$$15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} \leq dD \leq 19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$dP \leq 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$dH \leq 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

4. Composition de vernis à ongles comprenant une phase organique liquide, un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, un deuxième polymère filmogène additionnel, la phase organique contenant au moins un solvant organique volatils ou un mélange de solvants organiques volatils présentant des paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions suivantes :

$$15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} \leq dD \leq 19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$dP \leq 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$dH \leq 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne du premier polymère est inférieure à 50 000.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les motifs à hétéroatome du premier polymère comportent un atome d'azote.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les motifs à hétéroatome sont des amides.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
- 10 11. Composition de vernis à ongles structurée contenant au moins une phase organique liquide comprenant au moins un solvant organique volatil, la phase organique liquide étant structurée par au moins un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide.
12. Composition de vernis à ongles en stick comprenant un solvant organique volatil et un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en  
20 poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amides.
13. Composition cosmétique comprenant une phase organique, un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant  
30 liées à ces motifs amides, un deuxième polymère filmogène additionnel, la phase organique contenant au moins un solvant organique volatil ou un mélange de



solvants organiques volatils présentant des paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions suivantes :

$$15 (\text{J/cm}^3)^{1/2} \leq dD \leq 19 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

$$dP \leq 10 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

$$dH \leq 10 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

14. Composition de vernis à ongles comprenant une phase organique, un premier polymère de polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amides, un deuxième polymère filmogène additionnel, la phase organique contenant au moins un solvant organique volatil ou un mélange des solvants organiques volatils présentant des paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions suivantes :

$$15 (\text{J/cm}^3)^{1/2} \leq dD \leq 19 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

$$dP \leq 10 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

$$dH \leq 10 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$$

15. Composition selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

16. Composition selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisée par le fait que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

17. Composition selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisée par le fait que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la masse molaire moyenne en poids du premier polymère va de 2 000 à 20 000 et mieux de 2 000 à 10 000.

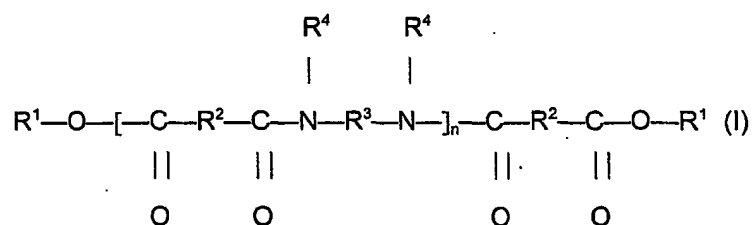
19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes de liaison.

10 20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les groupes de liaison sont des groupes ester.

21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :

20



30

dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2

atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

23. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ .

10

24. Composition selon l'une des revendications 22 ou 23, caractérisée par le fait que  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

25. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le premier polymère est présent en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 30 % en poids, et mieux allant de 1 % à 20 % en poids.

20

26. Composition selon l'une des revendications 1, 2 et 5 à 25, caractérisée par le fait que le solvant organique volatil est choisie parmi les solvants organiques volatils ou les mélanges de solvants organiques volatils présentant des paramètres moyens de solubilité  $dD$ ,  $dP$ ,  $dH$  à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions suivantes :

$$\begin{aligned} 15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} &\leq dD \leq 19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} \\ dP &\leq 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} \\ dH &\leq 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} \end{aligned}$$

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 26, caractérisée par le fait que  $dP \leq 5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ .

30

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 27, caractérisée par le fait que  $dH \leq 9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ .

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 28, caractérisée par le fait que dD, dP et dH vérifient la relation

$$\sqrt{4(17 - dD)^2 + dP^2 + dH^2} < L$$

L étant égal à  $10 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ , et mieux  $9 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ .

30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le solvant organique volatil est choisi dans le groupe  
10 formé par les esters ayant de 4 à 8 atomes de carbones, les alcanes ayant de 6 à 10 atomes de carbones.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le solvant organique volatil est choisi dans le groupe formé par l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-propyle, l'acétate d'isobutyle, l'acétate de n-butyle, l'heptane.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5 à 12, 15 à 25, caractérisée par le fait que le solvant organique volatil est choisi parmi les  
20 alcanes ramifiés en  $C_8-C_{16}$ , les esters ramifiés en  $C_8-C_{16}$  et leurs mélanges.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 5 à 12, 15 à 25, caractérisée par le fait que le solvant organique volatil est choisi parmi les isoparaffines en  $C_8-C_{16}$ , l'isododécane et leurs mélanges.

34. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le solvant organique volatil est présent en une teneur allant de 20 % à 98 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 30 % à 90 % en poids, et mieux de 40 % à 85 % en poids.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase organique liquide contient, en outre, au moins une huile non volatile.
36. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase organique liquide représente de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 75 %.
37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
10 caractérisée par le fait qu'elle comprend un deuxième polymère filmogène.
38. Composition selon la revendication 37, caractérisée par le fait que le deuxième polymère filmogène est choisi dans le groupe formé par les polymères cellulosiques, les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyvinylbutyrals, les résines alkydes, les résines issues des produits de condensation d'aldéhyde, les résines aryl-sulfonamide époxy.
39. Composition selon la revendication 37 ou 38, caractérisée par le fait que le  
20 deuxième polymère filmogène est présent en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 2 % à 40 % en poids, et mieux de 5 % à 25 % en poids.
40. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les matières colorantes, les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les charges, les cires, les neutralisants, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, les dispersants, les agents d'étalement, les filtres solaires, et leurs mélanges.
41. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le  
30 fait qu'elle se présente sous forme d'un gel rigide, et notamment de stick anhydre.

42. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'un stick de dureté allant de 30 à 300 g mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre.

43. Procédé cosmétique de maquillage ou de traitement non thérapeutique des ongles des êtres humains, comprenant l'application sur les ongles d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.

10 44. Utilisation d'une phase liquide organique contenant au moins un solvant organique volatil et d'une quantité suffisante d'un premier polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure ou égale à 100 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) éventuellement des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, dans une composition de vernis à ongles, pour obtenir un stick ayant une dureté allant de 30 à 300 g mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre.

20 45. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère est un polyamide comportant des groupements terminaux à groupe ester comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 10 à 42 atomes de carbone.

46. Utilisation selon la revendication 44 ou 45 caractérisée par le fait que la phase liquide organique contient un solvant organique volatils ou un mélange de solvants organiques volatils présentant des paramètres moyens de solubilité dD, dP, dH à 25 °C de HANSEN qui satisfont aux conditions suivantes :

$$15 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2} \leq dD \leq 19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$dP \leq 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$dH \leq 10 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

47. Utilisation selon l'une des revendications 44 à 46 caractérisée par le fait que le solvant organique volatile est choisi dans le groupe formé par l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-propyle, l'acétate d'isobutyle, l'acétate de n-butyle, l'heptane.

48. Utilisation selon l'une des revendications 44 à 47, caractérisée par le fait que la composition comprend un deuxième polymère filmogène.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/00144

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06 A61K7/043

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08L C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 655 836 A (DRAWERT MANFRED ET AL) 7 April 1987 (1987-04-07) ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 054 (C-097), 9 April 1982 (1982-04-09) & JP 56 166276 A (KAO CORP;OTHERS: 01), 21 December 1981 (1981-12-21) abstract ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 December 1998 (1998-12-31) & JP 10 259344 A (KAO CORP), 29 September 1998 (1998-09-29) abstract ---	
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2002

Date of mailing of the international search report

14/06/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stienon, P



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/00144

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 500 209 A (BARR MORTON L ET AL) 19 March 1996 (1996-03-19) cited in the application ---	
A	GB 2 196 978 A (PLOUGH) 11 May 1988 (1988-05-11) -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00144

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4655836	A	07-04-1987	DE 3420009 A1	05-12-1985
			AT 29148 T	15-09-1987
			CN 85102685 A ,B	15-10-1986
			DE 3560516 D1	01-10-1987
			DK 179485 A	30-11-1985
			EP 0164538 A1	18-12-1985
			ES 543155 D0	01-06-1986
			ES 8607371 A1	01-11-1986
			FI 851484 A ,B,	30-11-1985
			NO 852110 A ,B,	02-12-1985
JP 56166276	A	21-12-1981	NONE	
JP 10259344	A	29-09-1998	NONE	
US 5500209	A	19-03-1996	AT 208183 T	15-11-2001
			AU 1977795 A	03-10-1995
			CA 2185570 A1	21-09-1995
			DE 69523744 D1	13-12-2001
			DK 750491 T3	04-03-2002
			EP 0750491 A1	02-01-1997
			ES 2167421 T3	16-05-2002
			WO 9524887 A1	21-09-1995
GB 2196978	A	11-05-1988	AU 603138 B2	08-11-1990
			AU 7899887 A	31-03-1988
			JP 63091314 A	22-04-1988

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D    nde Internationale No  
PCT/FR 02/00144

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7    A61K7/06    A61K7/043

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7    A61K    C08L    C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 655 836 A (DRAWERT MANFRED ET AL) 7 avril 1987 (1987-04-07) ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 054 (C-097), 9 avril 1982 (1982-04-09) & JP 56 166276 A (KAO CORP;OTHERS: 01), 21 décembre 1981 (1981-12-21) abrégé ---	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 14, 31 décembre 1998 (1998-12-31) & JP 10 259344 A (KAO CORP), 29 septembre 1998 (1998-09-29) abrégé ---	
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Stienon, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D. nde Internationale No  
PCT/FR 02/00144

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 500 209 A (BARR MORTON L ET AL) 19 mars 1996 (1996-03-19) cité dans la demande	
A	GB 2 196 978 A (PLOUGH) 11 mai 1988 (1988-05-11)	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 02/00144

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4655836	A	07-04-1987	DE 3420009 A1	05-12-1985
			AT 29148 T	15-09-1987
			CN 85102685 A ,B	15-10-1986
			DE 3560516 D1	01-10-1987
			DK 179485 A	30-11-1985
			EP 0164538 A1	18-12-1985
			ES 543155 D0	01-06-1986
			ES 8607371 A1	01-11-1986
			FI 851484 A ,B,	30-11-1985
			NO 852110 A ,B,	02-12-1985
JP 56166276	A	21-12-1981	AUCUN	
JP 10259344	A	29-09-1998	AUCUN	
US 5500209	A	19-03-1996	AT 208183 T	15-11-2001
			AU 1977795 A	03-10-1995
			CA 2185570 A1	21-09-1995
			DE 69523744 D1	13-12-2001
			DK 750491 T3	04-03-2002
			EP 0750491 A1	02-01-1997
			ES 2167421 T3	16-05-2002
			WO 9524887 A1	21-09-1995
GB 2196978	A	11-05-1988	AU 603138 B2	08-11-1990
			AU 7899887 A	31-03-1988
			JP 63091314 A	22-04-1988